

## Étude d'une Deuxième Forme Cristalline de l'Équilibre Tautomère: Amino-2 Phényl-5 Thiazolinone-4 $\rightleftharpoons$ Imino-2 Phényl-5 Thiazolidinone-4

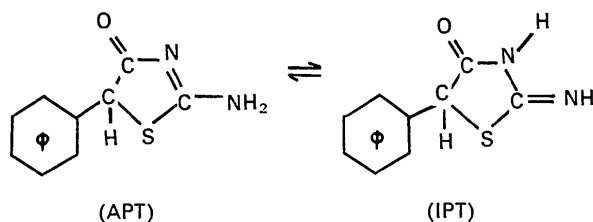
PAR J.-P. MORNON ET R. BALLY

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, associé au C.N.R.S.,  
Université de Paris VI, Tour 16, 9 quai Saint-Bernard, Paris 5<sup>e</sup>, France

(Reçu le 17 janvier 1972)

A second crystal structure of the compound  $C_9H_8N_2OS$  (APT, IPT) has been determined by using direct methods for the principal atoms and difference Fourier syntheses for the hydrogen atoms. The space group is  $P2_1/c$  with cell parameters  $a = 12.60$ ,  $b = 5.665$ ,  $c = 29.50$  Å,  $\beta = 121^\circ$ ,  $Z = 8$ . A final  $R$  value of 0.065 was obtained from 2517 visually estimated reflexions. The two crystallographically independent molecules form a dimer through short N-N hydrogen bonds (2.91 and 3.03 Å) about a centre of symmetry. The crystal stability is also ensured by NH-O bonds (2.80 and 2.79 Å).

La cristallisation dans l'éthanol de la molécule schématisée par l'équilibre tautomère: amino-2 phényl-5 thiazolinone-4  $\rightleftharpoons$  imino-2 phényl-5 thiazolidinone-4



a conduit, dans des conditions semblables, à l'obtention de deux formes cristallines incolores; l'une se présente sous l'aspect de prismes, l'autre sous celui d'aiguilles plates. La première a été étudiée par Mornon & Raveau (1971), et, indépendamment, par Plastas & Stewart (1969). La seconde fait l'objet de cet article.

### Partie expérimentale

L'étude cristalline a été réalisée par diffraction des rayons X (Cu  $K\alpha$ ) sur monocristaux. La maille appartient au système monoclinique; le groupe spatial est  $P2_1/c$ ; les paramètres cristallins ont les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 12,60 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 5,665 \pm 0,010 \\ c &= 29,50 \pm 0,10 \\ \beta &= 121 \pm 0,5^\circ \\ V &= 1805 \text{ \AA}^3 \\ Z &= 8 \text{ (2 molécules indépendantes)} \\ d_c &= 1,41 \\ |F_{000}| &= 800 \end{aligned}$$

Les intensités diffractées ont été enregistrées photographiquement sur chambre de Weissenberg pour des cristaux orientés selon l'allongement (axe  $b$ ), en utili-

sant la technique des films multiples. 4170 intensités ont été lues: 2517 au moyen d'un densitomètre, le reste à l'aide d'une échelle étalonée. Toutes les mesures ont été utilisées pour les calculs préliminaires. Seules les intensités lues au densitomètre ont été retenues pour les affinements des paramètres atomiques.

Les intensités mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le facteur d'échelle absolue et le facteur d'agitation thermique général (2,3 Å<sup>2</sup>) ont été obtenus graphiquement par la méthode statistique de Wilson. Le calcul des modules des facteurs de structure normalisés  $|E_H|$  a été effectué avec correction thermique par la courbe  $K$ .

### Détermination des signes des facteurs de structure

Les signes des facteurs de structure ont été déterminés par l'emploi de la relation  $\Sigma_2$ , à l'aide du programme CENSYM écrit en Fortran par l'un de nous (J.-P.M.). La base de départ (trois réflexions fixant l'origine et trois réflexions de phases  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$ ) a été choisie automatiquement ainsi que le développement systématique des huit possibilités engendrées par l'attribution des valeurs 0 ou  $\pi$  aux paramètres de phase  $p_1$ ,  $p_2$  et  $p_3$ . Pour la séquence la plus probable, la série de Fourier

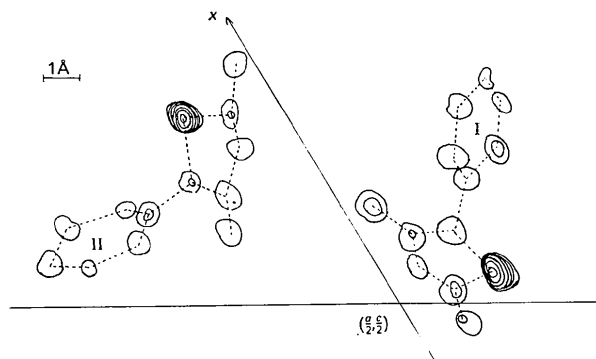


Fig. 1. Projection des sections de Fourier à base  $E$ .

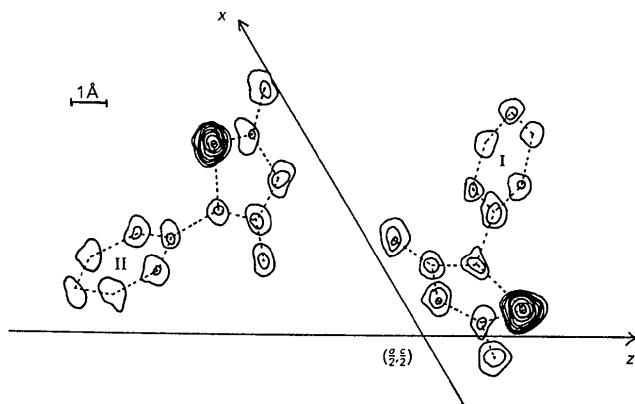


Fig. 2. Projection des sections de Fourier; les courbes de niveau sont équidistantes de  $4,7 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$  et débutent à  $4,7 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ .

à base  $E$  utilisant 450 termes ( $|E| > 1,5$ ) a été calculée. Elle a conduit sans ambiguïté aux coordonnées des 26 atomes indépendants de la maille (non compris les atomes d'hydrogène), (cf. Fig. 1).

#### Affinements et recherche des atomes d'hydrogène

Une première étape a été effectuée à l'aide du programme *RAFMO*L de Vallino (communication privée) qui permet un affinement par moindres carrés de blocs moléculaires considérés comme entités rigides. Celui-ci a été utilisé avec les 870 facteurs de structure de module supérieur à 20. 4 cycles ont fait varier le coefficient d'accord de 0,22 à 0,11. Cette partie du travail a été réalisée avec un facteur d'agitation thermique isotrope identique et fixe pour tous les atomes.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique

Les déviations standard sont notées entre parenthèses.

$$T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)10^{-4}].$$

#### Molécule I

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$ ou $B$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
S	5684 (1)	81 (2)	6043 (0,5)	54 (1)	119 (6)	12 (0,2)	15 (2)	16 (0,5)	21 (1)
O	7291 (3)	372 (7)	5237 (1)	55 (4)	216 (18)	14 (1)	4 (7)	19 (2)	7 (3)
N(1)	4512 (4)	4062 (8)	5543 (2)	45 (4)	86 (18)	13 (1)	6 (6)	13 (2)	5 (3)
N(2)	5891 (3)	2525 (7)	5323 (2)	45 (4)	45 (17)	10 (1)	-11 (6)	12 (2)	3 (3)
C(1)	5316 (4)	2424 (8)	5597 (2)	43 (5)	22 (20)	9 (1)	-25 (7)	9 (2)	1 (3)
C(2)	6663 (4)	655 (8)	5439 (2)	45 (5)	46 (20)	9 (1)	-27 (7)	7 (2)	-6 (3)
C(3)	6676 (4)	-1176 (9)	5829 (2)	44 (5)	110 (22)	10 (1)	-5 (8)	11 (2)	6 (3)
C(4)	7969 (4)	-1782 (9)	6265 (2)	42 (5)	80 (21)	11 (1)	5 (8)	12 (2)	11 (3)
C(5)	8481 (5)	-3866 (10)	6217 (2)	62 (6)	55 (23)	20 (1)	0,1 (9)	16 (2)	5 (4)
C(6)	9701 (5)	-4436 (11)	6582 (3)	61 (6)	161 (27)	21 (1)	25 (10)	17 (2)	22 (5)
C(7)	10413 (5)	-2875 (11)	6988 (2)	57 (6)	258 (31)	15 (1)	23 (11)	16 (2)	33 (5)
C(8)	9919 (5)	-823 (12)	7040 (2)	57 (6)	299 (32)	12 (1)	-10 (11)	13 (2)	0,4 (5)
C(9)	8682 (5)	-235 (11)	6676 (2)	61 (6)	238 (29)	12 (1)	-13 (11)	13 (2)	-6 (5)
H(1)	4111 (64)	4061 (142)	5729 (27)	3,5 (1,7)					
H(2)	4275 (53)	5180 (122)	5249 (23)	1,8 (1,3)					
H(3)	6193 (48)	-2641 (104)	5560 (20)	0,6 (1,2)					
H(5)	7939 (73)	-5355 (164)	5983 (31)	5,2 (2,0)					
H(6)	10129 (49)	-5901 (110)	6558 (21)	0,9 (1,0)					
H(7)	11296 (65)	-3220 (142)	7258 (27)	3,6 (1,8)					
H(8)	10394 (58)	543 (133)	7344 (25)	2,7 (1,6)					
H(9)	8177 (49)	1537 (109)	6632 (21)	0,9 (1,8)					

#### Molécule II

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$ ou $B$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
S	9636 (1)	376 (3)	4133 (0,5)	50 (1)	161 (6)	10 (0,2)	-28 (2)	9 (0,4)	9 (1)
O	6726 (3)	-2763 (9)	3932 (2)	53 (4)	538 (28)	13 (1)	-47 (9)	13 (2)	17 (4)
N(1)	10933 (4)	-2916 (10)	4856 (2)	44 (4)	339 (27)	13 (1)	-4 (9)	12 (2)	19 (4)
N(2)	8813 (4)	-3208 (9)	4450 (2)	51 (5)	291 (25)	10 (1)	-28 (8)	12 (2)	14 (4)
C(1)	9823 (4)	-2097 (10)	4516 (2)	57 (5)	168 (25)	10 (1)	-18 (9)	14 (2)	3 (4)
C(2)	7783 (5)	-2072 (11)	4080 (2)	51 (5)	313 (30)	10 (1)	-25 (10)	16 (2)	-1 (4)
C(3)	7972 (4)	162 (11)	3837 (2)	46 (5)	203 (26)	11 (1)	2 (9)	10 (2)	4 (4)
C(4)	7300 (4)	144 (9)	3237 (2)	46 (5)	106 (23)	11 (1)	6 (8)	10 (2)	10 (4)
C(5)	6529 (5)	2005 (11)	2952 (2)	55 (6)	175 (27)	17 (1)	7 (10)	12 (2)	19 (5)
C(6)	5933 (6)	1978 (13)	2403 (3)	66 (7)	276 (35)	21 (2)	8 (12)	9 (2)	40 (6)
C(7)	6089 (6)	168 (13)	2134 (2)	88 (7)	309 (36)	13 (1)	-21 (13)	10 (2)	22 (5)
C(8)	6849 (5)	-1724 (13)	2423 (2)	78 (7)	319 (34)	12 (1)	-21 (12)	14 (2)	-4 (5)
C(9)	7445 (5)	-1736 (10)	2973 (2)	65 (6)	155 (26)	12 (1)	17 (9)	14 (2)	4 (4)
H(1)	11524 (81)	-2069 (182)	4895 (34)	6,4 (2,3)					
H(2)	11047 (57)	-4564 (133)	5072 (25)	2,7 (1,9)					
H(3)	7622 (60)	1760 (136)	3929 (25)	3,0 (1,5)					
H(5)	6463 (66)	3351 (151)	3089 (28)	3,8 (2,0)					
H(6)	5334 (59)	3498 (132)	2229 (25)	2,7 (1,5)					
H(7)	5665 (72)	538 (164)	1707 (32)	5,4 (2,1)					
H(8)	6854 (74)	-3457 (165)	2196 (31)	5,5 (2,0)					
H(9)	8030 (63)	-3068 (137)	3194 (27)	3,3 (1,8)					

L'affinement a été poursuivi par le programme *SAPHYR* (modification de *ORFLS*, Busing, Martin & Levy, 1962) avec les 2517 facteurs de structure de modules mesurés au densitomètre. En raison du grand nombre de paramètres qu'implique l'agitation thermique anisotrope, 13 cycles ont été nécessaires pour

stabiliser l'ensemble atomique (Fig. 2).  $R$  est passé de 0,21 à 0,08.

A ce stade, des sections de série-différence ont été calculées et leur dépouillement a révélé les 16 atomes d'hydrogène (Fig. 3). L'affinement des paramètres de tous les atomes a conduit à une valeur de  $R$  de 0,065.

Tableau 2. Distances intramoléculaires en Å

	Molécule I	Molécule II
S—C(1)	1,755	1,737
S—C(3)	1,812	1,813
C(1)—N(1)	1,323	1,316
C(1)—N(2)	1,337	1,342
C(2)—N(2)	1,357	1,354
C(2)—O	1,224	1,234
C(2)—C(3)	1,542	1,531
C(3)—C(4)	1,506	1,518
C(4)—C(5)	1,386	1,387
C(5)—C(6)	1,403	1,393
C(6)—C(7)	1,364	1,397
C(7)—C(8)	1,383	1,373
C(8)—C(9)	1,391	1,390
C(9)—C(4)	1,387	1,386
N(1)—H(1)	0,92	0,84
N(1)—H(2)	0,99	1,10
C(3)—H(3)	1,09	1,10
C(5)—H(5)	1,16	1,02
C(6)—H(6)	1,10	1,19
C(7)—H(7)	1,00	1,10
C(8)—H(8)	1,01	1,08
C(9)—H(9)	1,08	0,89

Tableau 3. Angles de valence ( $^{\circ}$ )

	Molécule I	Molécule II
C(3)—S—C(1)	90,0	89,7
S—C(1)—N(1)	120,8	121,0
S—C(1)—N(2)	121,1	120,1
N(1)—C(1)—N(2)	118,0	118,9
C(1)—N(2)—C(2)	110,8	109,7
N(2)—C(2)—C(3)	116,4	117,1
N(2)—C(2)—O	122,6	123,1
O—C(2)—C(3)	121,1	119,8
C(2)—C(3)—S	104,5	104,4
C(2)—C(3)—C(4)	112,4	114,3
C(4)—C(3)—S	115,4	112,0
C(3)—C(4)—C(5)	122,1	120,3
C(3)—C(4)—C(9)	117,4	119,9
C(9)—C(4)—C(5)	120,3	119,8
C(4)—C(5)—C(6)	120,1	120,2
C(5)—C(6)—C(7)	119,4	120,3
C(6)—C(7)—C(8)	120,8	118,4
C(7)—C(8)—C(9)	120,5	122,0
C(8)—C(9)—C(4)	118,9	119,3
C(1)—N(1)—H(1)	123,3	114,9
C(1)—N(1)—H(2)	115,1	120,9
H(1)—N(1)—H(2)	121,1	124,3
H(2)—C(3)—S	109,0	109,7
H(3)—C(3)—C(2)	100,6	112,7
H(3)—C(3)—C(4)	113,6	103,8
H(5)—C(5)—C(4)	124,1	118,1
H(5)—C(5)—C(6)	113,4	121,7
H(6)—C(6)—C(5)	123,5	119,7
H(6)—C(6)—C(7)	117,1	119,2
H(7)—C(7)—C(6)	121,6	128,3
H(7)—C(7)—C(8)	117,6	112,9
H(8)—C(8)—C(7)	127,1	126,3
H(8)—C(8)—C(9)	112,4	111,7
H(9)—C(9)—C(8)	128,3	114,8
H(9)—C(9)—C(4)	112,3	125,3

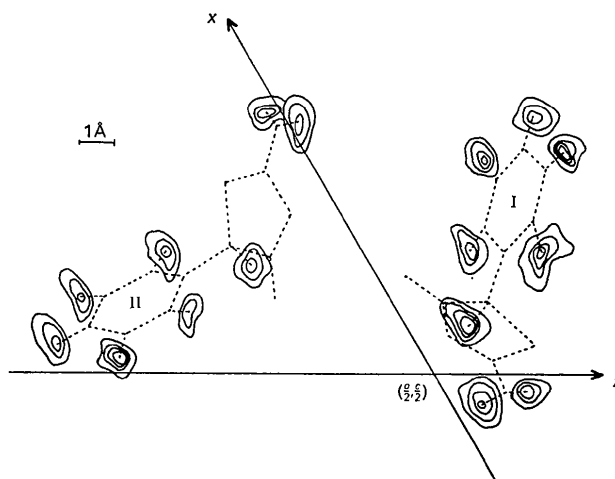


Fig. 3. Projection des sections de série-différence; les courbes de niveau sont équidistantes de  $0,20 \text{ e.Å}^{-3}$  et débutent à  $0,20 \text{ e.Å}^{-3}$ .

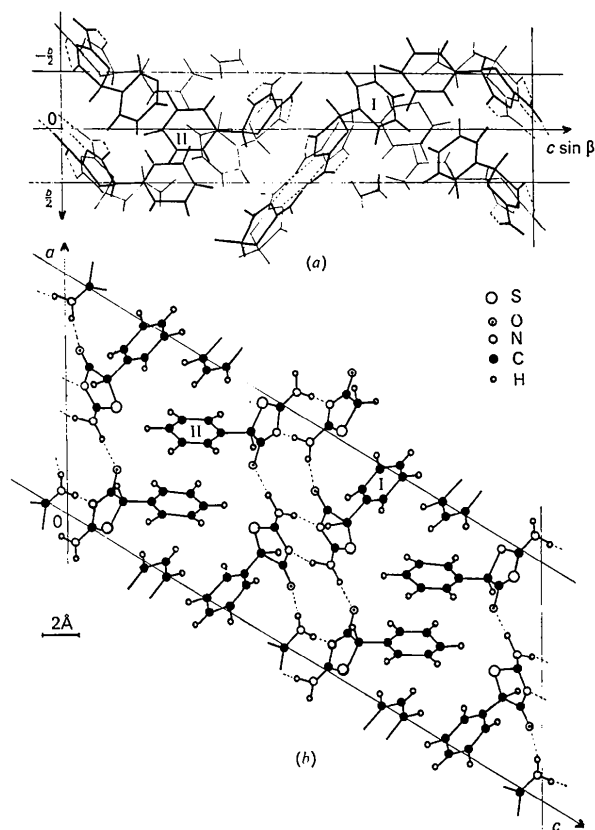


Fig. 4. Projection de la structure cristalline selon (a) l'axe  $a$ , (b) l'axe  $b$ .

L'examen des signes des facteurs de structure a montré que seulement deux d'entre eux étaient en contradiction avec leur détermination par *CENSYM*.

Les paramètres atomiques sont consignés dans le Tableau 1.

La Fig. 4 représente les projections de la structure cristalline respectivement selon les axes *a* et *b*.

### Organisation de la structure

#### Structure moléculaire

Les Tableaux 2 et 3 et la Fig. 5 regroupent les va-

leurs des distances intramoléculaires et des angles de valence. Les écarts entre les grandeurs homologues des molécules I et II sont faibles et comprises entre les limites de précision imposées par l'enregistrement des intensités.

Sans tenir compte des liaisons carbone ou azote avec l'hydrogène, la différence moyenne entre les longueurs de liaison des molécules I et II est de 0,0068 Å pour les hétérocycles, avec une valeur relativement forte (0,018 Å) pour la liaison S-C(1); la différence moyenne entre les angles homologues est de 0,94°.

Pour les cycles 'phényle', les valeurs moyennes des

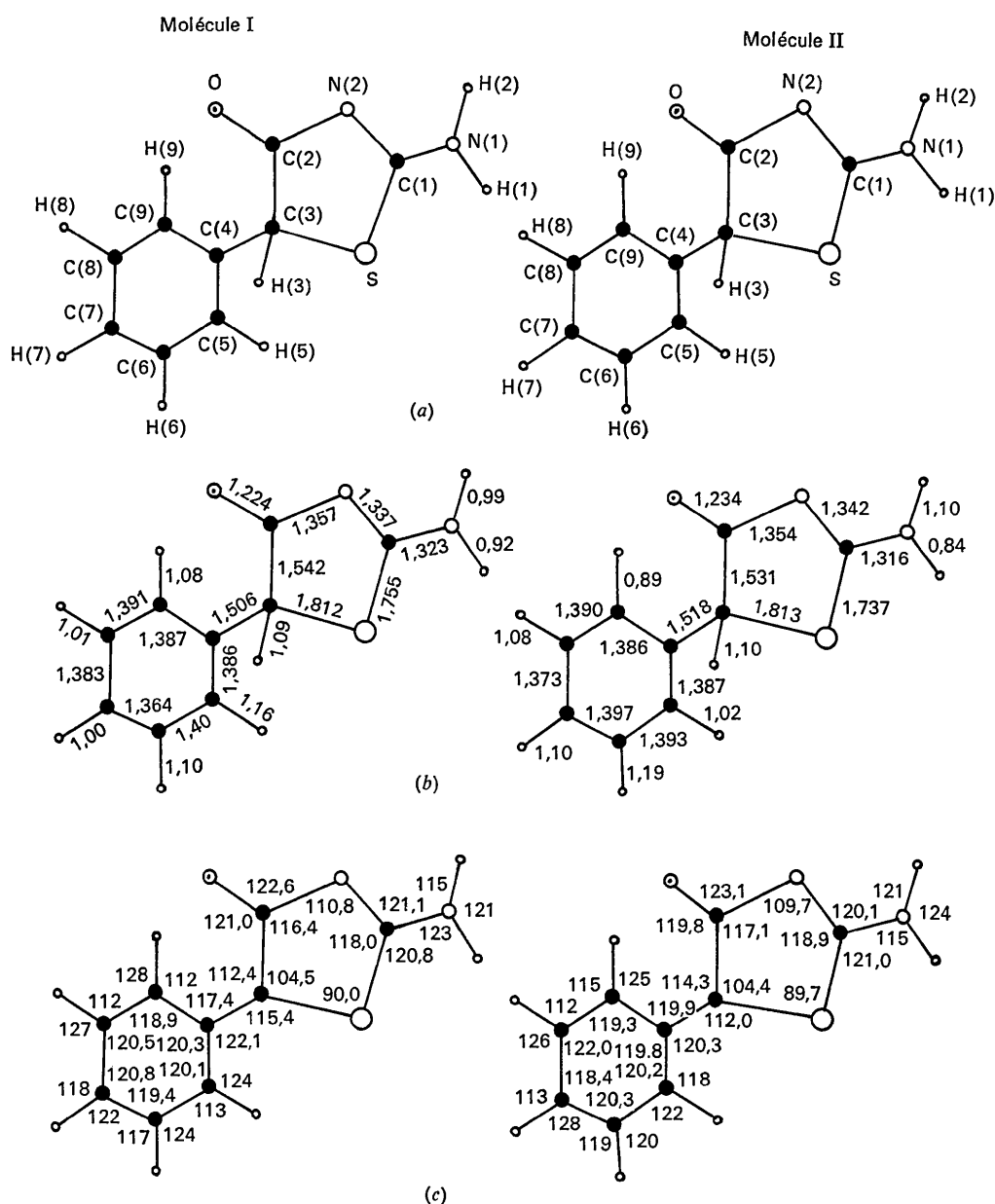


Fig. 5. (a) Nomenclature. (b) Distances interatomique en Å. (c) Angles en degrés.

longueurs des liaisons et des angles (1,386, 1,387 Å, 120,0, 120,0°) sont normales, avec des différences moyennes respectives de 0,011 Å et 1,15°.

Les équations de plans moyens pour les combinaisons d'atomes les plus significatives ont été calculées et les distances entre atomes et plans particuliers sont répertoriées dans le Tableau 4.

D'autre part, l'angle entre le plan moyen de l'hétérocycle et le plan moyen du groupe 'phényle' est de 83,3° pour la molécule I et de 87,6° pour la molécule II.

#### Liaisons intermoléculaires

Comme pour la première forme il existe, entre les molécules de cette structure cristalline, des liaisons hydrogène entre les atomes d'azote d'une part, et entre les atomes d'azote et d'oxygène d'autre part, mais, à l'opposé de la situation pour la première forme, les liaisons N-N se font entre les molécules homologues autour des centres de symétrie et les liaisons N-O entre les molécules indépendantes. Il se forme ainsi des chaînes de 'dimères' (cf. Fig. 6 pour les valeurs numériques). Les hétérocycles centrosymétriques sont deux par deux presque coplanaires (Tableau 4).

Les contacts S-O, assez forts pour la première forme (3,24 et 3,23 Å), sont faibles pour cette deuxième forme (3,35 et 3,43 Å).

Les liaisons N-O sont de forces voisines (2,80 et 2,79 Å) et comparables à celles de la première forme (2,85 et 2,80 Å).

Les liaisons N-N voisines et fortes pour la première

forme (2,91 et 2,94 Å sont ici fortement dissemblables (2,90 et 3,03 Å).

Les cycles 'phényle' présentent pour cette forme une

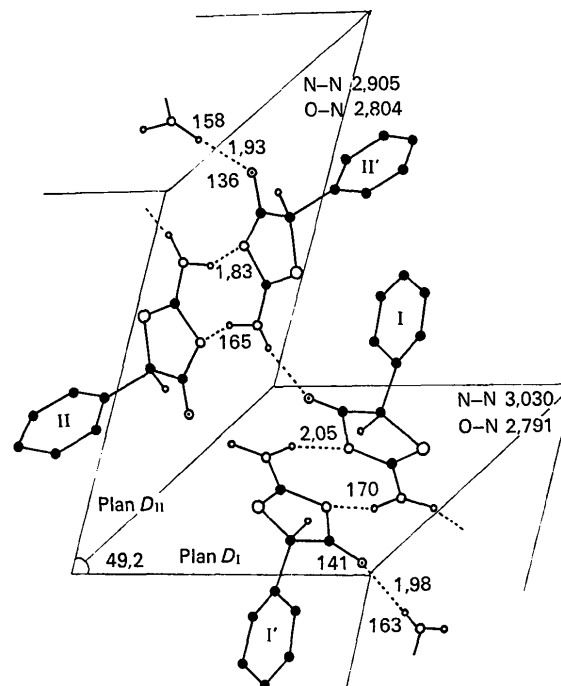


Fig. 6. Organisation des liaisons hydrogène (distances en Å, angles en degrés, cf. Tableau 5 pour les plans D).

Tableau 4. *Ecart aux plans moyens principaux* ( $10^{-3}$  Å)

	Hétérocycle		Phényle		D		I	II
	I	II	I	II	I	II		
S	-31	19			-1,6	-16		
O	-56	75			-44	67		
N(1)	64	-24			-57	89	0,007	0,01
N(2)	0,2	-0,4			-66	65	-0,007	-0,01
C(1)	25	-17			-36	39		
C(2)	-27	19			-24	17		
C(3)	34	-21	*135	*-36	105	-93		
C(4)			0,01	-11				
C(5)			-1,4	8				
C(6)			-1,9	2				
C(7)			6	-10				
C(8)			-8	8				
C(9)			5	3				
H(1)	*66	*-98			*-53	*4	*18	*-117
H(2)	*221	*41			*51	*211	*67	*179
H(5)			*142	*-18				
H(6)			*10	*182				
H(7)			*1,5	*-155				
H(8)			*32	*57				
H(9)			*-269	*-116				
S'					2	18		
O'					45	-65		
N(1')					58	-88	0,007	0,01
N(2')					67	-64	-0,007	-0,01
C(1')					37	-37		
C(2')					25	-16		
C(3')					-104	95		
H(1')					*54	*-3	*-18	*117
H(2')					*-51	*-210	*-67	*-179

\* L'atome correspondant ne contribue pas au calcul de l'équation du plan.

agitation thermique nettement plus faible que celle observée pour la première forme, en raison, en particulier, d'un plus grand nombre de contacts de van der Waals.

La localisation non ambiguë des atomes d'hydrogène sur le groupe amine confirme les résultats de l'étude de la première forme, notamment ceux obtenus par Plastas & Stewart (1969) qui sont d'une précision comparable à celle de ce travail. La forme 'amino' est donc prépondérante pour les schémas tautomères neutres ou ioniques (Mornon & Raveau, 1971).

Plusieurs molécules de la même série sont en cours de traitement; une discussion et une comparaison

détaillées des résultats seront publiées à l'issue de leur étude.

La liste des facteurs de structure peut être obtenue en s'adressant au Centre de Documentation du C.N.R.S., 26, rue Boyer, Paris 20e, sous le No. A. O. 510.

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 MORNON, J.-P. & RAVEAU, B. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 95.  
 PLASTAS, L. A. & STEWART, J. M. (1969). *Chem. Commun.* p. 811.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 2079

## Crystal and Molecular Structure of Ennea-ammonium Dichloride Tetrathiosulphatoargentate, $(\text{NH}_4)_9\text{Cl}_2[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$

BY F. BIGOLI, A. TIRIPICCHIO AND M. TIRIPICCHIO CAMELLINI  
*Istituto di Chimica Generale, Università di Parma, Parma, Italy*

(Received 1 February 1972)

The crystal structure of  $(\text{NH}_4)_9\text{Cl}_2[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$  has been determined from X-ray intensity data (Cu  $K\alpha$  radiation) measured photographically. The space group is  $I\bar{4}2d$  with unit-cell dimensions  $a = 13.132$  (8),  $c = 16.668$  (10) Å,  $V = 2874.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . The structure was solved by Fourier methods and refined by full-matrix least squares to an  $R$  value of 8.4%. The structure consists of  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{7-}$  complexes, and ammonium and chloride ions. The thiosulphato group behaves as a monodentate ligand, bound to silver *via* a sulphur atom. The arrangement of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  groups around the silver atom is approximately tetrahedral with bond distances Ag-S = 2.581 Å. The central sulphur of the thiosulphato group is approximately tetrahedral with bond distances S-O = 1.46, 1.47, 1.48 Å and S-S = 2.009 Å. Several hydrogen bonds  $\text{N}\cdots\text{O}$  and  $\text{N}\cdots\text{Cl}$  hold together the different ions in the crystal structure.

### Introduction

Alkaline or ammonium thiosulphates are well known developing agents in photography. The formation of complexes of the thiosulphato group with silver is evidently the main reaction involved in the developing process; however it is not completely certain whether the chlorine atoms take part in the complexes or not. The availability of good crystals of compounds with general formula  $\text{M}^1\text{X} \cdot \text{M}^1\text{X} \cdot 4\text{M}_2^1(\text{S}_2\text{O}_3)_4$  where  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$  and  $\text{M}^1 = \text{NH}_4, \text{K}, \text{M}^1 = \text{Cu}, \text{Ag}$  (Ferrari, Cavalca & Nardelli, 1952), offers the opportunity of giving an answer to this question by determining their crystal structures. The compound  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{AgCl} \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  has been chosen. Possible formulations of this salt are  $(\text{NH}_4)_9\text{Cl}_2[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$  or  $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot (\text{NH}_4)_7[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$ .

### Experimental

#### Preparation

Crystals of the compound were obtained by dissolving silver chloride in a saturated solution of ammonium thiosulphate; after one day colourless crystals of the compound separated out. Most of them were well formed bipyramids, pseudo-octahedral.

#### Crystal data

Compound:  $(\text{NH}_4)_9\text{Cl}_2[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$   
 Formula weight 789.64  
 Unit cell parameters (determined from rotation and Weissenberg photographs around [100] and [001], Cu  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.54178$  Å):  
 $a = 13.132$  (8),  $c = 16.668$  (10) Å  
 $V = 2874.4$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$